

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228501

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C07C 69/65
 B01F 17/44
 C08F 2/18
 C08F 2/24
 C08F 20/26
 C08L 33/16
 C11D 1/74
 D06M 13/248

(21)Application number : 10-035082

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.02.1998

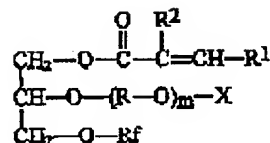
(72)Inventor : NAKAHARA YUTAKA
 NANIWA KIMIYOSHI

(54) SURFACTANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a homopolymer-type or copolymer-type surfactant suitable as a modifier of a resin or a treating agent of a fiber by homopolymerizing or copolymerizing a specific surfactant as a monomer component.

SOLUTION: This surfactant is the one of the formula [R is a hydrocarbon; R¹ and R² are each H or methyl; R_f is a hydrocarbon or acyl, having one or more H's substituted with F's; X is H or a hydrophilic group; (m) is 0 or a number of ≥1] and having a hydrophobic group containing fluorine atom, or the homopolymer-type or copolymer-type one obtained by homopolymerizing the surfactant as a monomer component or copolymerizing the surfactant with other polymerizable compounds, by a method such as a bulk polymerization, a solution polymerization, an emulsion polymerization and a suspension polymerization.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

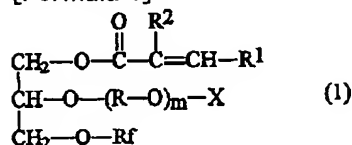
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following general formula (1)

[Formula 1]



(— R expresses a hydrocarbon group among a formula, R¹ and R² express a hydrogen atom or a methyl group, R^f expresses the acyl group by which the hydrocarbon group or one or more hydrogen atoms by which one or more hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom were permuted by the fluorine atom, X expresses a hydrogen atom or a hydrophilic group, and m expresses 0 or one or more numbers.) — surfactant with which it is expressed.

[Claim 2] The homopolymer mold or copolymer mold surfactant which uses as a monomer component the surfactant expressed with a general formula (1).

[Claim 3] In a general formula (1) X —SO₃M, —R₃—COOM, —PO₃M₂, —PO₃MH, —CO—R₄—COOM, —(CH₂)_r—SO₃M, or —CH₂—CH(OH)—CH₂—SO₃M (R₃ expresses an alkylene group, R₄ expresses dibasic acid residue or the residue of a dibasic acid anhydride, and r expresses one or more numbers.) The surfactant according to claim 1 or 2 which is the hydrophilic group expressed.

[Claim 4] Claim 1 which is either of the substituents chosen from the group which R^f becomes from —CH₂(CF₂)_n—F, —CH₂(CF₂)_n—H, and —CO—(CF₂)_n—F in a general formula (1) thru/or the surfactant of 3 given in any 1 term.

[Claim 5] The emulsifier for emulsion polymerizations or the dispersant for suspension polymerizations containing the surfactant of four claim 1 thru/or given in any 1 term .

[Claim 6] The resin modifier containing the surfactant of four claim 1 thru/or given in any 1 term.

[Claim 7] The fiber processing agent containing the surfactant of four claim 1 thru/or given in any 1 term.

[Translation done.]

NOTICES

JPO and NCIP) are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a surfactant and a homopolymer mold or a copolymer mold surfactant [less or equal, and a polymer (***) mold surfactant.] It is alike and is related. [0002]

[Description of the Prior Art] The surfactant has broad engine performance, such as emulsification, distribution, washing, humidity, and foam formation. Using many of those engine performance, fiber is made into the start from the former and it is used for all fields, such as paper, rubber, plastics, a metal, a coating, a pigment, and engineering-works construction. The movement toward high-performance-izing of the end goods which used the surfactant is activating especially recently, and the secondary fault which a surfactant has is also pointed out in connection with it. For example, a surfactant is contained in a product with a coating, printing ink, and adhesives as the time of manufacture of the product or stabilization of a product, and a thing it is [a thing] further indispensable in respect of workability etc. However, when the product containing these surfactants is actually used by the activity of spreading, printing or adhesion, adhesion, etc., originally the surfactant is unnecessary and engine performance, such as water resisting properties, such as a paint film, a printing side, and an adhesion coat, and oilproof, is worsened with the surfactant which exists rather in many cases.

[0003] Moreover, when manufacturing a polymer according to an emulsion polymerization, nonionic surfactants, such as anionic surface active agents and polyoxyethylene alkyl ether, such as alkyl sulfate, an alkylbenzene sulfate, and a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, polyoxyethylene fatty acid ester, and a Pluronic surfactant, were conventionally used as an emulsifier for emulsion polymerizations. It is known it not only participates in the initiation reaction and the generation reaction of a polymerization, but that the emulsifier for emulsion polymerizations will participate in mechanical stability, chemical stability, freeze thaw stability, storage stability, etc. of the generated emulsion, and will have big effect on film physical properties, such as emulsion physical properties, such as particle diameter of an emulsion, viscosity, and foamability, a water resisting property when film-izing, weatherability, an adhesive property, and thermal resistance, further. However, when an emulsion to foaming of the emulsion resulting from an emulsifier increasing in the emulsion which carried out the emulsion polymerization using the above-mentioned usual emulsifier, and a film are produced, after the emulsifier has separated, in order to remain into a film, troubles, such as a fall of film physical properties, such as an adhesive property, a water resisting property, weatherability, and thermal resistance, are pointed out.

[0004] Moreover, conventionally, as a dispersant for suspension polymerizations, when manufacturing vinyl system resin industrially, a vinyl chloride system monomer is distributed under existence of a distributed stabilizer in an aqueous medium, and the suspension-polymerization method for performing a polymerization using an oil solubility catalyst is enforced widely. Although the class of conversion, water / monomer ratio, polymerization temperature, the class of catalyst and an amount, the form of a polymerization tank, agitating speed, or distributed stabilizer, an amount, etc. are mentioned as a factor which governs the quality of such resin, it is

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

etc. are mentioned.

[0011] As a fluoro alkyl group, for example, perfluoro methyl, perfluoro ethyl, Perfluoro propyl, perfluoro isopropyl, perfluoro butyl, Perfluoro isobutyl, perfluoro tertiarybutyl, perfluoro pentyl, Perfluoro isopentyl, perfluoro neopentyl, perfluoro tertiary pentyl, Perfluoro hexyl, perfluoro heptyl, perfluoro octyl, Perfluoro 2-ethylhexyl, perfluoro nonyl, perfluoro DESHIRU, Perfluoro undecyl, perfluoro dodecyl, perfluoro tridecyl, Perfluoro iso tridecyl, perfluoro tetradecyl, perfluoro hexadecyl, Perfluoro octadecyl, perfluoro icosyl, perfluoro DOKOSHIRU, The perfluoroalkyl radical expressed with $\text{CnF2n+1}\cdot$, such as perfluoro tetra-KOSHIRU, perfluoro thoria KONCHIRU, perfluoro 2-octyldodecyl, perfluoro 2-decylhexadecyl, and perfluoro 2-tetradecyl octadecyl, is mentioned.

[0012] In addition, trifluoroethyl, pentafluoro propyl, heptafluoro butyl, Nona fluoro pentyl, undeca fluoro hexyl, trideca fluoro heptyl, PENTA deca fluoro octyl, heptadeca fluoro nonyl, nonadeca fluoro DESHIRU, HENIKOSA fluoro undecyl, TORIKOSA fluoro dodecyl, pen TAKOSA fluoro tridecyl, The fluoro alkyl group expressed with $\text{CnF2n-1H2}\cdot$, such as hepta-KOSAFUROORO tetradecyl and nonadeca fluoro pentadecyl, or $\text{F(CF2) n-1CH2}\cdot$: Difluoro ethyl, Tetrafluoro propyl, hexafluoro butyl, octafluoropentyl, Deca fluoro hexyl, dodeca fluoro heptyl, tetra-deca fluoro octyl, Hexa deca fluoro nonyl, OKUTA deca fluoro DESHIRU, IKOSA fluoro undecyl, Docosa fluoro dodecyl, tetracosu fluoro tridecyl, hexacosu fluoro tetradecyl, The fluoro alkyl group expressed with $\text{CnF2n-2H3}\cdot$, such as OKUTAKOSA fluoro pentadecyl and thoria contour fluoro hexadecyl, or $\text{H(CF2) n-1CH2}\cdot$: Mono-fluoro ethyl, Trifluoro propyl, pentafluorobutyl, heptafluoro pentyl, Nona fluoro hexyl, undeca fluoro heptyl, trideca fluoro octyl, PENTA deca fluoro nonyl, heptadeca fluoro DESHIRU, nonadeca fluoro undecyl, HENIKOSA fluoro dodecyl, TORIKOSA fluoro tridecyl, pen TAKOSA fluoro tetradecyl, The fluoro alkyl group expressed with $\text{CnF2n-3H4}\cdot$, such as HEPUTAKOSA fluoro pentadecyl and nonadeca fluoro hexadecyl, or $\text{F(CF2) n-2CH2CH2}\cdot$: Mono-fluoropropyl, Trifluoro butyl, pentafluoro pentyl, heptafluoro hexyl, Nona fluoro heptyl, undeca fluoro octyl, trideca fluoro nonyl, PENTA deca fluoro DESHIRU, heptadeca fluoro undecyl, nonadeca fluoro dodecyl, HENIKOSA fluoro tridecyl, TORIKOSA fluoro tetradecyl, pen TAKOSA fluoro pentadecyl, The fluoro alkyl group expressed with $\text{CnF2n-5H6}\cdot$, such as HEPUTAKOSA fluoro hexadecyl, or $\text{F(CF2) n-3CH2CH2CH2}\cdot$: Mono-fluoro hexyl, Trifluoro heptyl, pentafluoro octyl, heptafluoro nonyl, Nona fluoro DESHIRU, undeca fluoro undecyl, trideca fluoro dodecyl, The fluoro alkyl group expressed with $\text{CnF2n-11H12}\cdot$, such as PENTA deca fluoro tridecyl, heptadeca fluoro tetradecyl, nonadeca fluoro pentadecyl, and HENIKOSA fluoro hexadecyl, or $\text{F(CF2) n-6(CH2)8}\cdot$ is mentioned.

[0013] As a fluoro alkenyl radical, for example, perfluoro propenyl, perfluoro isopropenyl, Perfluoro butenyl, perfluoro iso butenyl, perfluoro pentenyl, Perfluoro iso pentenyl, perfluoro hexenyl, perfluoro heptenyl, The par FURUO roke them, perfluoro NONENIRU, perfluoro decenyl, Perfluoro undecenyl, perfluoro dodecenyl, perfluoro tetra-decenyl, Trifluoro butenyl besides perfluoro alkenyl radicals, such as perfluoro oleyl, Pentafluoro pentenyl, heptafluoro hexenyl, nona fluoro heptenyl, The undeca FURUO roke them, trideca fluoro NONENIRU, PENTA deca fluoro decenyl, The fluoro alkenyl radical expressed with $\text{CnF2n-5H4}\cdot$, such as heptadeca fluoro undecenyl, nonadeca fluoro dodecenyl, and HENIKOSA fluoro tetra-decenyl, or $\text{F(CF2) n-3 CH=CHCH2}\cdot$ is mentioned.

[0014] As a fluoro aryl group, for example, perfluoro phenyl, perfluoro tolyl, The perfluoro xylol, perfluoro KUNENIRU, perfluoro mesityl, Perfluoro benzyl, perfluoro phenethyl, perfluoro styryl, Perfluoro cinnyl, perfluoro benzhydryl, perfluoro trityl, Perfluoro ethyl phenyl, perfluoro propyl phenyl, perfluoro butylphenyl, Perfluoro pentyl phenyl, perfluoro hexyl phenyl, perfluoro heptyl phenyl, Perfluoro octyl phenyl, a perfluoro nonylphenyl, perfluoro DESHIRU phenyl, Perfluoro undecyl phenyl, perfluoro dodecyl phenyl, Perfluoro styrene-ized phenyl, perfluoro p-cumyl phenyl, The others which are perfluoro aryl groups, such as perfluoro phenyl phenyl and perfluoro benzyl phenyl, etc., Mono-fluoro phenyl, difluoro phenyl, trifluoro phenyl, Tetrafluoro phenyl, mono-fluoro tolyl, phenyl (perfluoro methyl), Mono-fluoro phenyl, phenyl (perfluoro ethyl), (Trifluoromethyl) Phenyl, phenyl (perfluoro butyl), (Perfluoro propyl) Phenyl, phenyl (perfluoro hexyl), (Perfluoro pentyl) (Perfluoro heptyl) Phenyl, phenyl (perfluoro octyl), phenyl (perfluoro nonyl), phenyl (perfluoro DESHIRU), phenyl (perfluoro undecyl), phenyl (perfluoro dodecyl), etc.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2008/08/04

known that the effect by the class of distributed stabilizer is very large especially. As a dispersant for suspension polymerizations of conventional vinyl system resin, water soluble polymers, such as cellulose, such as methyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose, and a carboxymethyl cellulose, gelatin, or polyvinyl alcohol, etc. are mentioned. However, such a dispersant had the problem of it being free, remaining, originating in it, and lowering the physical properties of resin, such as the water resisting property of vinyl resin, weatherability, and endurance, into the vinyl resin after a polymerization.

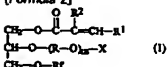
[0005] Moreover, although the thing of a publication etc. was in JP,1-174511.A as a modifier of a vinyl polymerization object conventionally as a vinyl system resin modifier, when such a modifier was used, since compatibility with a monomer was bad, a uniform copolymer was not obtained. As an attempt which improves compatibility, although there was JP,1-174512.A, there was a trouble that do not come to acquire still more sufficient compatibility and the reforming effectiveness over a polymer was also inadequate. In order to cancel the above faults, it has the radical which has surface activity ability in a molecule, and the radical which has a polymerization nature machine, and the proposal about the reactive surface active agent it not only acts as an emulsifier, but gradually incorporated by the polymer by a chemical association during the polymerization is made in recent years. For example, an acrylic ester radical or a methacrylic acid ester group [meta] acrylic ester radical. As a reactive surface active agent which *** the compound (JP,63-185436.A, JP,63-77530.A) which has a polyether chain in a hydrophilic group, the compound (JP,1-27827.A, JP,63-77531.A) which has a sulfonic group in a hydrophilic group, the compound (JP,1-27828.A, JP,63-84825.A, JP,63-72333.A) which has a phosphoric acid radical in a hydrophilic group, the compound (JP,7-18011.A) which has a carboxylic-acid radical in a hydrophilic group are mentioned.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, conditions, such as an emulsion polymerization and a suspension polymerization, are various. The emulsifier and dispersant which polymerization conditions have and fitted each condition by the application of the class of polymer by which a polymerization is carried out, molecular weight, the conditions of a manufacturing facility, cost, and the obtained polymer etc. are required. [various] This is the same also in the soil resistant finish of a resin modifier or polyester fiber. Although the balance of a hydrophilic group and a hydrophobic group mainly opted for the engine performance of a surface active agent, the conventional reactive surface active agent may not be enough as hydrophobicity, and the industry had the demand to the reactive surface active agent which has a new hydrophobic group.

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the following general formula (1).

[0008]

[Formula 2]



[0009] (— R expresses a hydrocarbon group among a formula, R1 and R2 express a hydrogen atom or a methyl group, Rf expresses the acyl group by which the hydrocarbon group or one or more hydrogen atoms by which one or more hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom were permuted by the fluorine atom, X expresses a hydrogen atom or a hydrophilic group, and m expresses 0 or one or more numbers.) — R is the surfactant with which it is expressed.

[0010]

[Embodiment of the Invention] In a general formula (1), R1 and R2 express a hydrogen atom or a methyl group. Moreover, Rf expresses the acyl group by which the hydrocarbon group or one or more hydrogen atoms by which one or more hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom were permuted by the fluorine atom. As a hydrocarbon group, for example, a fluoro alkyl group, a fluoro alkenyl radical, a fluoro aryl group, a fluoro cycloalkyl radical, a fluoro cyclo alkenyl radical,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

are mentioned.

[0015] As a fluoro cycloalkyl radical and a fluoro cyclo alkenyl radical, for example, perfluoro cyclopentyl, perfluoro cyclohexyl, perfluoro cycloheptyl, perfluoro methyl cyclopentyl, perfluoro methylcyclohexyl, perfluoro methyl cycloheptyl, perfluoro cyclo pentenyl, perfluoro cyclohexenyl, perfluoro cycloheptenyl, perfluoro methyl cyclo pentenyl, perfluoro methyl cyclohexenyl, a perfluoro methyl cycloheptenyl group, etc. are mentioned. As a fluoro acyl group, the radical which the carbonyl group combined with the joint end of the above-mentioned hydrocarbon-group fluoride is mentioned. For example, perfluoro acetyl, a perfluoro propionyl, perfluorobutyryl, Perfluoro isobutyryl, perfluoro valeryl, perfluoro iso valeryl, Perfluoro pivalyl, perfluoro decanoil, perfluoro tetra-decanoyl, Perfluoro hexa decanoyl, perfluoro octadecanoyl, perfluoro acryloyl, A perfluoro PUROPIO roil, a perfluoro METAKU roil, perfluoro KUROTO roil, A perfluoro OREI roil, perfluoro benzoyl, perfluoro phthoyl, Mono-fluoro acetyl besides perfluoro acyl groups, such as perfluoro succinyl, Difluoro acetyl, a tetrafluoro propionyl, the hexafluoro butyryl, octafluoro valeryl, docosa fluoro decanoil, OKUTAKOSA fluoro tetra-decanoyl, TORIAKONTA fluoro hexa decanoyl, etc. are mentioned.

[0016] The range of the numeric value n showing the carbon number at the time of expressing with a general formula the acyl group by which the hydrocarbon group or one or more hydrogen atoms by which the above one or more hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom were permuted by the fluorine atom has the desirable thing of 1-36, and its thing of 4-18 is still more desirable. Moreover, $\text{F(CF2) n-1CH2}\cdot$, $\text{H(CF2) n-1CH2}\cdot$, or a perfluoro acyl group is desirable also in the acyl group by which the hydrocarbon group or one or more hydrogen atoms by which one or more hydrogen atoms were permuted by the fluorine atom were permuted by the fluorine atom.

[0017] In a general formula (1), although R is a hydrocarbon group, it is the alkylene group of carbon numbers 2-4 preferably, and is ethylene more preferably. Although two or more sorts of hydrocarbon groups are sufficient as R, as for one kind, it is desirable that it is ethylene in that case. The part of m (R-O) in a general formula (1) can be obtained by carrying out the addition polymerization of the alpha olefin oxide [such as alkylene oxide.], such as ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, and epichlorohydrin, etc. Moreover, R is determined by the alkylene oxide made to add when making the part of m (R-O) form by the above-mentioned approach. Especially polymerization gestalten, such as alkylene oxide made to add, may not be limited, but may be one kind of homopolymerization, two or more kinds of random copolymerization, block copolymerization, or random/block copolymerization. polymerization degree m = 0 or 1 or more numbers — it is — m — desirable — 1-1,000 — more — desirable — 1-500 — it is 5-200 still more preferably.

[0018] In a general formula (1), X expresses a hydrogen atom (hydroxyl group) or a hydrophilic group, as a hydrophilic group — for example, —SO3M, —R3-COOM, —PO3M2, —CO-R4-COOM, —(CH2)2—SO3M, and —CH — 2-CH(OH)—CH2—SO3M grade is mentioned. M among the formula showing the above-mentioned hydrophilic group Alkali-metal atoms, such as a hydrogen atom, a lithium, sodium, and a potassium, Alkaline-earth-metal atoms, such as magnesium and calcium (however, since an alkaline-earth-metal atom is usually divalent) As 1/2 and ammonium, for example, ammonia, monomethylamine, Dimethylamine, ethylamine, diethylamine, propylamine, or isopropylamine, A dipropyl amine or diisopropylamine, ethanolamine, a methylethanol amine, Ammonium, such as ethyl ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, propanolamine, dipropanolamine, and tripropanolamine, is mentioned.

[0019] R3 expresses alkylene groups, such as methylene, ethylene, a propylene, a butylene, a pentene, pentamethylene, and hexamethylene. The alkylene group of the carbon numbers 1-3 of the methylene from the convenience of a raw material, ethylene, a propylene, etc. is desirable especially. It is the residue of R4, a dibasic acid, or its anhydride. As a dibasic acid, for example Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Saturation aliphatic series dicarboxylic acid, such as undecane diacid, dodecane diacid, a tridecanedioic acid, and tetradecanedioic acid, Saturation aliphatic group dicarboxylic acid, such as cyclopentane dicarboxylic acid, hexahydrophthalic acid, and methyl hexahydrophthalic acid, Aromatic series dicarboxylic acid, such as a phthalic acid,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

isophthalic acid, a terephthalic acid, tolylene dicarboxylic acid, and xylylene dicarboxylic acid. Partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, such as a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, and mesaconic acid. Partial saturation alicyclic group dicarboxylic acid, such as a tetrahydrophthalic acid, a methyl tetrahydrophthalic acid, a NAIJKU acid (and methylene tetrahydrophthalic acid), a methyl NAIJKU acid, a methyl butenyl tetrahydrophthalic acid, and a methyl penteryl tetrahydrophthalic acid, etc. is mentioned. These may be used in the form of an anhydride. *r* expresses one or more numbers and is 2-8 preferably.

[0020] The surfactant expressed with the general formula (1) of this invention A defoaming agent, an emulsifier, a cleaning agent, a dispersant, a release agent, a fiber processing agent, the additive for adhesives. Foam stabilizers, such as an antifoamer, a glass broth agent, and urethane foam, the additive for coatings, the soil-resistant-finish agent for fiber. It can be used as an antistatic agent, lubricant, the internal lubricant of resin, a resin modifier, etc. As a surfactant which has radical polymerization radicals, such as a vinyl group, and reactivity especially, the emulsifier for emulsion polymerizations. The dispersant for suspension polymerizations, the modifier for resin (it aims at weatherproof improvement, the improvement in blocking resistance, etc. on hydrophilic accommodation, the improvement in compatibility, and an antistatic disposition on a water-repellent disposition on the improvement in fog resistance, waterproof improvement, adhesive improvement, the improvement in a dye affinity, and a film formation disposition) etc. — it can be used. Moreover, since it has the reactant high (meta) acryloyl radical and self-polymerization nature is high, copolymerization can be carried out to self-polymerization or other polymerization nature compounds, and it can use as a monomer component of a polymer (**) mold surfactant.

[0021] The method of obtaining a polymer (**) mold surfactant by using as a monomer component the surfactant expressed with the general formula (1) of this invention should just carry out the polymerization (**) of other polymerization nature compounds if needed [the surfactant and if needed] which are expressed with a general formula (1) by approaches, such as a bulk polymerization, solution polymerization, an emulsion polymerization, or a suspension polymerization. The polymerization initiator which can be used For example, a hydrogen peroxide, ammonium persulfate, Persulfate, such as sodium persulfate and potassium persulfate; Azobis (isobutane nitril), - azobis-(2-amidinopropane) hydrochloride, and 2 and 2', 2'-azobisisobutanoic acid dimethyl, Azobis cyano valeric-acid, azobis cyano valeric-acid chloride, 1 and 1'-azobis - (cyclohexane-1-carbonitrile), 2 and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), azobis methyl butyronitrile, 2 and 2'-azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), - azobis - (4-cyano pentanol), and 4 and 4', 2'-azobis - (2-cyano propanol). Azo compounds, such as 2 and 2'-azobis - (2-methyl-N-2-hydroxy propionic-acid amide); peroxide systems, such as lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, and cumene hydroxylamine peroxide, etc. are mentioned. Moreover, redox initiators, such as a sulfite, a peroxide compound and a hydrogen peroxide, and a Fe²⁺ salt, etc. can be used. Moreover, a sodium hydrogensulfite, ferrous ammonium sulfate, etc. can be used as a polymerization promoter.

[0022] Although it can be conventionally used for arbitration in the range of the amount of anticipated use of the well-known emulsifier for emulsion polymerizations when using the surfactant expressed with the general formula (1) of this invention, or the polymer mold surfactant which makes it a monomer component (**) as an emulsifier for emulsion polymerizations, it can be preferably used in general 0.2 to 10% of the weight still more preferably 0.1 to 20% of the weight to a raw material monomer. Moreover, the emulsifier for emulsion polymerizations of this invention, other reactivity, or concomitant use with a nonresponsive emulsifier is also possible. Although there is especially no limit in the monomer which carries out an emulsion polymerization, it can be used suitable for an acrylate system emulsion, a styrene system emulsion, a vinyl acetate system emulsion, an SBR (styrene/butadiene) emulsion, an ABS (acrylonitrile / butadiene / styrene) emulsion, BR (butadiene) emulsion, IR (isoprene) emulsion, an NBR (acrylonitrile/butadiene) emulsion, etc.

[0023] As an acrylate system emulsion, an acrylic acid, methacrylic acid, acrylic ester or methacrylic acid ester [less or equals, and four sorts of these monomers are indicated to be acrylic acids (ester) comprehensively (meta).] ** — independent or the combination of

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

arbitration, and an acrylic acid (meta) (ester)/styrene — An acrylic acid (ester)/vinyl acetate, an acrylic acid (meta) (ester)/acrylonitrile, (Meta) An acrylic acid (ester)/butadiene, an acrylic acid (meta) (ester)/vinylidene chloride, (Meta) An acrylic acid (ester)/allylamine, an acrylic acid (meta) (ester)/vinylpyridine, (Meta) (Meta) Acrylic-acid (ester) / ARUKI roll amide, acrylic-acid (meta) (ester)/N, and N-dimethylaminoethyl ester. acrylic-acid (meta) (ester)/N, and N-dimethylamino ethyl vinyl ether etc. is mentioned.

[0024] As a styrene system emulsion, acrylonitrile [independent / styrene] besides (for example, styrene), Styrene/butadiene, styrene / fumaric nitril, styrene / malloin nitril, Styrene / cyano krill acid ester, styrene / phenyl-acetate vinyl, Styrene / chloro methyl styrene, styrene / dichloro styrene, styrene / vinylcarbazole, Styrene/N, and N-diphenyl acrylamide, styrene/methyl styrene, acrylonitrile / butadiene / styrene, styrene / acrylonitrile / methyl styrene, styrene / acrylonitrile / vinylcarbazole, styrene/maleic acid, etc. are mentioned as a vinyl acetate system emulsion — vinyl acetate — it is independent and also vinyl acetate/styrene, vinyl acetate/vinyl chloride, vinyl acetate / acrylonitrile, vinyl acetate/maleic acid and its ester, vinyl acetate/fumaric acid or its ester, vinyl acetate/ethylene, vinyl acetate/propylene, vinyl acetate/isobutylene, vinyl acetate/vinylidene chloride, vinyl acetate/cyclopentadiene, vinyl acetate/crotonic acid, vinyl acetate/acrolein, vinyl acetate / alkyl vinyl ether, etc. are mentioned.

[0025] Although it can be conventionally used for arbitration in the range of the amount of anticipated use of the well-known dispersant for suspension polymerizations when using the surfactant expressed with the general formula (1) of this invention, or the polymer mold surfactant which makes it a monomer component (**) as a dispersant for suspension polymerizations, it can be preferably used in general 0.2 to 10% of the weight still more preferably 0.1 to 20% of the weight to a raw material monomer. Moreover, concomitant use of the dispersant for suspension polymerizations of this invention, other reactivity, or a nonresponsive dispersant, for example, polyvinyl alcohol etc., is also possible. Moreover, although there is especially no limit in the monomer which carries out a suspension polymerization, it can be used suitable for polymerizations, such as a halogenation olefin system and a vinyl acetate system. As a polymerization of a halogenation olefin system, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, a vinyl chloride/maleic acid or its ester, a vinyl chloride/fumaric acid or its ester, a vinyl chloride/vinyl acetate, a vinyl chloride / vinylidene chloride, a vinylidene chloride / vinyl acetate, a vinylidene chloride / benzoic-acid vinyl, etc. are mentioned. About the polymerization of a vinyl acetate system, it is the same as that of the above.

[0026] In case the emulsifier for emulsion polymerizations or the dispersant for suspension polymerizations of this invention performs an emulsion polymerization or a suspension polymerization, generally a polymerization initiator, a polymerization promoter, a cross linking agent, a regulator, a chain transfer agent, etc. are used. The above-mentioned thing is mentioned as a polymerization initiator which can be used. A divinylbenzene, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, etc. can be used as a cross linking agent. As a polymerization regulator, dodecyl mercaptan etc. can be added, for example. Moreover, a polymerization may be carried out to the bottom of existence of other additives, for example, Huls, colloidal silica, a hybrid silica, etc. Moreover, a medium can be added in the case of a polymerization. For example, water, a methanol, 2-propanol, n-butanol, an acetone, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, a zinc chloride water solution, benzene, toluene, a xylene, methyl acetate, ethyl acetate, dioxane, etc. are mentioned.

[0027] Since it has the double bond radical in which a polymerization is possible when using the surfactant expressed with the general formula (1) of this invention as the emulsifier for emulsion polymerizations, or a dispersant for suspension polymerizations, The emulsion which had become a problem when a non-reaction type emulsifier was used conventionally, or foaming of suspension. Various troubles, such as a wastewater load which happens since an emulsifier is contained during the fall of many physical properties (a water resisting property, weatherability, adhesive property, etc.) of the polymer obtained from an emulsion or suspension and the wastewater which comes out in a production process, and environmental destruction, are solvable. Moreover, since this emulsifier or this dispersant is not contained in the wastewater

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

which comes out at the time of deposit actuation, it has the advantage of not leading to a wastewater load and environmental destruction. About especially this point, it is remarkable at the time of manufacture of ABS plastics. The polymer emulsion obtained according to the emulsion polymerization or suspension polymerization which used the emulsifier for emulsion polymerizations or the dispersant for suspension polymerizations of this invention can be used for a coating, adhesives, a binder, ink, a film, a coating agent, a paper coating agent, a sizing compound, a sealer, etc.

[0028] When using the surfactant expressed with the general formula (1) of this invention, or the polymer mold surfactant which makes it a monomer component (**) as a resin modifier, the physical properties of the resin which can be reformed are accommodation of a hydrophilic property, improvement in compatibility, improvement in antistatic nature, fog resistance improvement, waterproof improvement, adhesive improvement, improvement in a dye affinity, improvement in film formation nature, improvement in weatherability, improvement in blocking resistance, etc. Especially the resin set as the object of reforming is usable to all the resin that is not limited but is manufactured by the polymerization of said monomer. Moreover, it can be used for polyester resin, polyamide resin, polyimide resin, poly aryl ether resin, an epoxy resin, urethane resin, diallyl phthalate resin, etc. It is desirable to use it especially for Pori alpha-olefins, such as Pori halogenation olefins, such as a vinyl chloride and a vinylidene chloride, ethylene, and a propylene.

[0029] In case coating of the resin modifier of this invention is carried out to a resin front face or it processes resin on it, it can be added by being scoured and crowded etc. Moreover, when using the surfactant expressed with a general formula (1) as an antistatic agent, by carrying out copolymerization to other monomers as one of the monomer components at the time of resin manufacture, the resin modifier of this invention is incorporated into the molecule of resin, and the permanent reforming effectiveness of permanent ***** can be acquired. When carrying out copolymerization of the resin modifier of this invention to a resin monomer and using it, the approach of copolymerization can take approaches, such as a bulk polymerization, solution polymerization, an emulsion polymerization, and a suspension polymerization, but since the resin modifier of this invention may function also as an emulsifier or a dispersant in the case of an emulsion polymerization or a suspension polymerization, it is desirable to carry out copolymerization according to an emulsion polymerization or a suspension polymerization. The resin modifier of this invention shows the compatibility which was excellent to the monomer by using the compound containing an ether chain into structure. Moreover, when it has m (R-O) sets, a hydrophilic property can be easily adjusted by choosing the class of polymerization degree m and R according to the purpose of reforming, and compatibility with a monomer if needed. For this reason, the resin modifier of this invention can raise the reforming effectiveness of compatibility with a monomer, and a polymer to coincidence. Moreover, it is possible by using the resin modifier of this invention to give permanent electrification prevention and fog resistance to the used resin.

[0030] As for the amount of the resin modifier used of this invention, it is more desirable to use it one to 30% of the weight to a monomer with the class of monomer, the purpose of reforming, the engine performance demanded by the case where it can be preferably used 0.1 to 30% of the weight to a monomer, and is going to use water soluble resin especially with an inadequate hydrophilic property as the high polymer of a hydrophilic property although it is variously changeable. When it is going to give compatibility to the polymer for [for /, such as other applications, for example, a water resisting property, an adhesive property, antistatic nature fog resistance, a dye affinity, film formation nature, weatherability, and blocking resistance, / improvement] a polymer alloy, it is desirable to use it 0.1 to 30% of the weight to a monomer. When using the resin modifier of this invention, cross-linking divinyl compounds, such as a divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate, and methylenebis acrylamide, etc. can be used for arbitration in the range of the amount of anticipated use for an improvement of resin physical properties. Furthermore, when using it as the emulsifier for emulsion polymerizations, the dispersant for suspension polymerizations, and a resin modifier, it is possible to also make a resin polymer construct a bridge by existence of a metal oxidizer.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

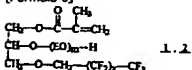
[0031] The surfactant expressed with the general formula (1) of this invention or the polymer mold surfactant which makes it a monomer component (**) can be used with other independent or addition components as fiber processing agents, such as a soil-resistant-finish agent for fiber, and an antistatic agent. When using it as a soil-resistant-finish agent for fiber, antifouling property can be given by carrying out graft polymerization to fiber, such as polyester. Especially the approach of graft polymerization is not limited but can use a well-known approach. For example, the approach of irradiating an ionizing radiation, the approach by ion discharge, the approach by thermal oxidation or ozonate, the approach of using a radical polymerization initiation catalyst, or the approach of carrying out graft polymerization with a non-catalyst is mentioned. Moreover, in the case of the soil-resistant-finish agent of this invention, the component of the arbitration of others, such as perfume and a fluorescence agent, can be blended if needed. Compared with the fiber which has not carried out soil-resistant-finish processing, antifouling property and resoling-proof nature of fiber which carried out the graft polymerization of the soil-resistant-finish agent of this invention improve remarkably, and also effectiveness is in ***** of static electricity.

[0032]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely. In addition, among the following examples, the section and especially % are weight criteria, as long as it is unstated. [0033] (Example 1 of manufacture) 250.1g (one mol), triethylamine 2.5g, and hydroquinone 0.1g were taught to 5 opening flask equipped with a reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer, nitrogen installation tubing, and stirring equipment for CF₃(CF₂)₃CH₂OH. 142.1g (one mol) of glycidyl methacrylates was dropped at this under stirring at 60 degrees C. It was made to react at 50 degrees C after dropping termination for 8 hours. Subsequently, after removing triethylamine, after adding 4g of BF₃ ether complexes, moved the resultant to the pressurization reactor, and ethyleneoxide (EO)308g (seven mols) was made to react at 50 degrees C for 15 hours, and the surfactant 1 of this invention was obtained. Hereafter, the surfactant 2 of following this invention was similarly obtained except having used 400g (one mol) and ethyleneoxide 440g (ten mols) for CF₃(CF₂)₆CH₂OH as a fluorine compound.

[0034]

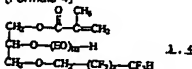
[Formula 3]



[0035] Surfactant 1m=7 of this invention, surfactant 2m=10 of z=3 this invention, and z=6 — again 432g (one mol) or CHF₂(CF₂)₁₀CH₂OH for CHF₂(CF₂)₇CH₂OH as a fluorine compound 582g (one mol) The surfactants 3 and 4 of following this invention were similarly obtained for ethyleneoxide 352g (eight mols) or except having used 528g (12 mols), respectively.

[0036]

[Formula 4]



[0037] Surfactant 3m=8 of this invention, surfactant 4m=12 of z=7 this invention, z=10 [0038] (Example 2 of manufacture) 284g (one mol) and hydroquinone 0.1g, and toluene 300g were taught to 5 opening flask equipped with a reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer, nitrogen installation tubing, and stirring equipment for CF₃(CF₂)₃COOH. 128.1g (one mol) of methacryloyl acrylate was dropped at this under stirring, cooling at 20 degrees C. It was made to react at 50 degrees C after dropping termination for 8 hours. Added triethylamine 4g after deliquoring, moved the resultant to the pressurization reactor, ethyleneoxide 440g (ten mols) was made to react at

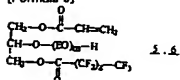
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/08/04

50 degrees C for 15 hours, and the surfactant 5 of this invention was obtained. Hereafter, 514g (one mol) use of the CF₃(CF₂)₈COOH was carried out, and the surfactant 6 of following this invention was obtained similarly.

[0039]

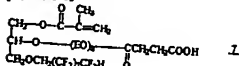
[Formula 5]



[0040] Surfactant 5m=10 of this invention, surfactant 6m=10 of z=3 this invention, z=8 [0041] (Example 3 of manufacture) Taught 79.4g (0.1 mols), benzoquinone 0.1g, 10g [of succinic anhydrides] (0.1 mols), and pyridine 0.5g to 4 opening flask equipped with a reflux condenser, a thermometer, nitrogen installation tubing, and stirring equipment, the surface active agent 3 of this invention was made to react to it at 100 degrees C for 5 hours, and the surface active agent 7 of this invention was obtained.

[0042]

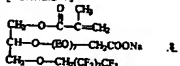
[Formula 6]



[0043] (Example 4 of manufacture) 64.3g (0.1 mols), benzoquinone 0.1g, and 10.5g (0.11 mols) of monochloroacetic acid were taught to 4 opening flask equipped with a thermometer, nitrogen installation tubing, RDIHHL, and stirring equipment for the surface active agent 1 of this invention. 9.2g (0.11 mols) of sodium hydroxides was dropped at this mixture bottom 48% of stirring in 2 hours. In the meantime, it maintained to 60 degrees C and 20mmHg, and water was removed out of the system. It riped on these conditions after that for 2 hours, and the compound 8 of this invention was obtained.

[0044]

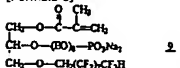
[Formula 7]



[0045] (Example 5 of manufacture) 174.7g (0.22 mols) and benzoquinone 0.1g were taught to 4 opening flask equipped with a reflux condenser, a thermometer, nitrogen installation tubing, and stirring equipment for the surface active agent 3 of this invention, and 14.2g (0.1 mols) of diphosphorus pentaoxides was added little by little to it at 35-45 degrees C. It was made to react at 45 degrees C after that for 5 hours. Added 2.8g of water, it was made to react further, and the surfactant 9 of this invention was obtained.

[0046]

[Formula 8]



[0047] Moreover, the following compounds were used as a comparison sample. (Comparison sample 1)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2008/08/04

共通合材	防汚性能試験	
	1 油防汚性	2 汚物防汚性
1	◎	◎
2	◎	◎
3	◎	◎
4	◎	◎
比較 1	△	×
比較 2	○	△

[0057] (Example 2: Soil-resistant-finish trial) diluent powder of the 20% isopropyl alcohol solution of each of the above-mentioned copolymer was carried out to water so that the content of a copolymer might become 0.1%. Five polyester cloths (5x5cm, 0.15g) which become this from a polyethylene terephthalate fiber were made immersed for 1 hour, then, it extracted with a roll and the polyester cloth of a set of five each by which was made to carry out heat desiccation at 160 degrees C for 1 minute for 5 minutes, and soil resistant finish was carried out at 100 degrees C was obtained. Among these, one sheet was used [two sheets / the trial of dirt removal nature] as the standard trial cloth for a judgment for two sheets at the trial of contamination tightness.

(The approach of the dirt removal sex test) 0.3ml of contamination liquid which mixed carbon black 1.0g, 1.0g of beef tallow, 5.0g of liquid paraffins, and 1l. of carbon tetrachlorides was dropped at two trial cloths, and it was left for 24 hours. Subsequently, the domestic washing machine (capacity: 2.2kg) was used, in addition, home powder synthetic detergent was washed for 5 minutes at 40 water temperature so that it might become 40g / 30L, and a reservoir rinse for 5 minutes was performed twice in ordinary temperature after that. It is the gray scale for colorfastness to which the residual condition of the dirt after wash was specified at JIS-L-0805, and grade distinction (5: good - 1: defect) was carried out. The cycle of dropping of contamination liquid, desiccation, wash, and desiccation was repeated further 19 times, and the residual condition of dirt was distinguished similarly.

[0058] (The approach of the resoling prevention sex test) 20g of contamination liquid used by the above-mentioned dirt removal sex test and the thing which diluted 10g of nonionic surface active agents with tap water to 10l. were used as resoling liquid. After having used the domestic washing machine (capacity: 2.2kg) after putting two trial cloths into this resoling liquid and stirring at 90 degrees C with a bath ratio 1:50 for 10 minutes, and performing a reservoir rinse for 5 minutes twice in ordinary temperature, it was made to dry, and it is the gray scale for colorfastness to which this dirt was specified at JIS-L-0805, and grade distinction (5: good - 1: defect) was carried out. The cycle of the immersion to resoling liquid, wash, and desiccation was repeated further 19 times, and dirt was distinguished similarly.

[0059]

[Table 2]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2008/08/04

[0048]

[Formula 9]



[0049] (Comparison sample 2)

[0050]

[Formula 10]



[0051] (Comparison sample 3)

[0052]

[Formula 11]



[0053] (Composition 1 of an evaluation sample) Prepared the surface active agent 1 of this invention for the 30 sections and the octadecyl acrylate 70 section, and add the azobisisobutyronitril 0.5 section, it was made to react at 80 degrees C, and the copolymer 1 was obtained. Similarly, the surface active agents 2-6 of this invention and each of the comparison samples 1 and 2 were made to react with octadecyl acrylate, and copolymers 2-6 and the comparative copolymers 1 and 2 were obtained.

[0054] (Composition 2 of an evaluation sample) Prepared the surface active agent 1 of this invention for the 70 sections and the butyl acrylate 30 section, and add the azobisisobutyronitril 0.5 section, it was made to react at 80 degrees C, and the copolymer 7 was obtained. The surface active agents 7-9 of this invention and each of the comparison samples 2 and 3 were made to react with butyl acrylate similarly, and copolymers 8-10 and the comparative copolymers 3 and 4 were obtained.

[0055] (Example 1: Fog resistance trial) the ethylene-acrylic-acid copolymer 100 section and the copolymer 100 above-mentioned section — respectively — ** — kneading extrusion of the mixture was carried out with the 2 shaft extruder at 190 degrees C, and the pellet was obtained. This was made into the 20-micrometer film at 170 degrees C with the T-die briquetting machine. The transparent trial film of two-layer structure was obtained for the 80-micrometer polyethylene film and the above-mentioned film which were film-ized independently by superposition and the heat laminating method. 70ml water was put into the 100ml beaker, the antifog resin layer of a trial film was turned down, the top face was covered, and it soaked in the 50-degree C thermostat. The cloudiness of the inside of the trial film after one-week progress and two-week progress was observed.

< evaluation-basis > O: There is no waterdrop and it is transparent.

○: although it is transparent, there is waterdrop slightly.

△: The interior can be seen although there is waterdrop.

×: The interior cannot be seen for waterdrop.

[0056]

[Table 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2008/08/04

共通合材	脱脂回数	防汚性 (級)	
		汚物除去性	汚物防汚性
3	1	4, 5	4, 5
	20	4	4
4	1	5	5
	20	4, 5	4, 5
5	1	5	5
	20	5	4, 5
6	1	4, 5	4
	20	4	4
比較 1	1	2, 5	2
	20	2	1, 5
比較 2	1	2, 5	2
	20	2	1, 5
未処理	1	1	1
	20	1	1

[0060] (Example 3: Antistatic sex test) diluent powder of the 20% isopropyl alcohol solution of each of the above-mentioned copolymer was carried out to water so that the content of a copolymer might become 0.1%. The polyester cloth (5x5cm, 0.15g) which becomes this from a polyethylene terephthalate fiber was made immersed for 1 hour. Then, it extracted with a roll, and heat desiccation was carried out at 160 degrees C by 100 degrees C for 1 minute for 5 minutes, and the trial cloth was obtained. Subsequently, wash was performed 1 time or 20 times on above-mentioned wash conditions and these condition in the resoling prevention sex test except the point which does not use contamination liquid. After leaving a trial cloth for 24 hours in the thermostat of the temperature of 25 degrees C, and 40% of humidity RH, the surface specific resistance value, the half-life, and the friction band electrical potential difference were measured by the following devices.

(Measuring equipment) surface specific resistance value: — multimeter [by ADVANTEST CORP.] R8340 half-life: — the static ONESUTO meter (applied-voltage 1.000V) by Toa Electronics, Ltd.

Friction band electrical potential difference: Rotary [by the **** company company] static circuit tester [0061]

[Table 3]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2008/08/04

共重合体	炭素黒量	炭素黒含有量(%)	分散性(%)	分散性(%)
3	1	4.2×10^{-11}	0.3	150
	20	4.0×10^{-11}	0.3	160
4	1	5.6×10^{-11}	0.2	190
	20	5.2×10^{-11}	0.3	200
5	1	3.1×10^{-11}	0.4	140
	20	3.0×10^{-11}	0.4	150
6	1	2.4×10^{-11}	0.1	140
	20	2.6×10^{-11}	0.2	160
比較1	1	1.5×10^{-11}	5.0	300
	20	3.6×10^{-11}	7.2	350
未添加	1	4.2×10^{-11}	>60	7.800
	20	4.8×10^{-11}	>60	8.200

[0062] (Example 4: Dispersibility trial) 1g was put for copolymers 7-10 and the comparative copolymers 3 and 4, 10g was put into each of a 100ml stoppered graduated cylinder for carbon black, respectively, dissolution distribution was carried out with water, and it adjusted to 100ml. Next, after shaking the measuring cylinder 100 times in 1 minute, it put at 25 degrees C for 1 hour. Then, after sampling 30ml from the liquid top face and filtering with a glass filter, at 105 degrees C, it was made to dry and carbon black dispersibility was measured by the degree type from the weight of the residue on a glass filter.

dispersibility ability (%) = (residue weight [of glass filter -] (g) / 3) x 100 [0063 —]

[Table 4]

共重合体	分散性(%)
7	93
8	95
9	94
10	98
比較3	80
比較4	85
未添加	20

[0064]

[Effect of the Invention] The effectiveness of this invention is to have offered the new surfactant. The surfactant of this invention has the radical which contains a fluorine atom as a hydrophobic group, and since [that self-polymerization nature is high and] hydrophobicity is high, compatibility with an oily monomer has the characteristic effectiveness that it is good and the engine performance excellent in reforming of resin is shown.

[Translation done.]

SURFACTANT

Publication number: JP11228501

Publication date: 1999-08-24

Inventor: NAKAHARA YUTAKA; NANIWA KIMIYOSHI

Applicant: ASAHI DENKA KOGYO KK

Classification:

- international: B01F17/44; C07C69/65; C08F2/18; C08F2/24;
C08F20/26; C08L33/16; C11D1/74; D06M13/248;
B01F17/42; C07C69/00; C08F2/12; C08F20/00;
C08L33/00; C11D1/74; D06M13/00; (IPC1-7):
C07C69/65; B01F17/44; C08F2/18; C08F2/24;
C08F20/26; C08L33/16; C11D1/74; D06M13/248

- european:

Application number: JP19980035082 19980217

Priority number(s): JP19980035082 19980217

Report a data error here

Abstract of JP11228501

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a homopolymer-type or copolymer-type surfactant suitable as a modifier of a resin or a treating agent of a fiber by homopolymerizing or copolymerizing a specific surfactant as a monomer component. **SOLUTION:** This surfactant is the one of the formula [R is a hydrocarbon; R<1> and R<2> are each H or methyl; Rf is a hydrocarbon or acyl, having one or more H's substituted with F's; X is H or a hydrophilic group; (m) is 0 or a number of >=1] and having a hydrophobic group containing fluorine atom, or the homopolymer-type or copolymer-type one obtained by homopolymerizing the surfactant as a monomer component or copolymerizing the surfactant with other polymerizable compounds, by a method such as a bulk polymerization, a solution polymerization, an emulsion polymerization and a suspension polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228501

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 69/65

C 0 7 C 69/65

B 0 1 F 17/44

B 0 1 F 17/44

C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 2/18

2/24

2/24

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-35082
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(72) 発明者 中原 豊
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72) 発明者 浪波 公義
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

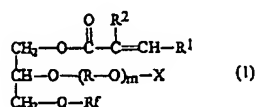
(54) 【発明の名称】 界面活性剤

(57) 【要約】

【課題】 乳化重合、懸濁重合等によるポリマーの製造あるいは樹脂改質剤等に使用される従来の反応性界面活性剤は、疎水性が十分でなく、樹脂の性能に悪影響を及ぼしたり、添加剤としても性能が不十分であった。

【解決手段】 下記的一般式(1)で表わされる界面活性剤、又はこれを重合してえられる重合体型界面活性剤を提供する。

【化1】

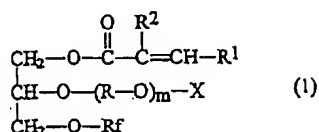


(式中、Rは炭化水素基を表わし、R¹及びR²はH又はメチル基を表わし、Rfは1以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又はアシル基を表わし、XはH又は親水基を表わし、mは0又は1以上の数を表わす。)

〔特許請求の範囲〕

〔請求項 1〕 下記の一般式 (1)

〔化 1〕



〔式中、R は炭化水素基を表わし、R¹ 及び R² は水素原子又はメチル基を表わし、Rf は 1 以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又は 1 以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアシル基を表わし、X は水素原子又は親水基を表わし、m は 0 又は 1 以上の数を表わす。〕で表わされる界面活性剤。

〔請求項 2〕 一般式 (1) で表わされる界面活性剤を単量体成分とする単独重合体型又は共重合体型界面活性剤。

〔請求項 3〕 一般式 (1) において、X が -SO₃M、-R³-COOM、-PO₃M₂、-PO₃MH、-CO-R³-COOM、-(CH₂)_r-SO₃M、又は -CH₂-CH(OH)-CH₂-SO₃M (R³ はアルキレン基を表わし、R³ は 2 塩基酸残基又は 2 塩基酸無水物の残基を表わし、r は 1 以上の数を表わす。〕で表わされる親水基である請求項 1 又は 2 記載の界面活性剤。

〔請求項 4〕 一般式 (1) において、Rf が -CH₂(CF₂)_{n-1}F、-CH₂(CF₂)_{n-1}H、-CO-(CF₂)_nF からなる群から選ばれた置換基のいずれかである請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項記載の界面活性剤。

〔請求項 5〕 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項記載の界面活性剤を含有する乳化重合用乳化剤又は懸濁重合用分散剤。

〔請求項 6〕 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項記載の界面活性剤を含有する樹脂改質剤。

〔請求項 7〕 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項記載の界面活性剤を含有する繊維処理剤。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕 本発明は、界面活性剤及び単独重合体型又は共重合体型界面活性剤〔以下、(共)重合体型界面活性剤。〕に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕 界面活性剤は乳化、分散、洗浄、湿潤、起泡等の幅広い性能を有している。それらの諸性能を利用して、従来から繊維をはじめとし、紙、ゴム、プラスチック、金属、塗料、顔料、土木建築等あらゆる分野に利用されている。特に最近では界面活性剤を使用した末端商品の高性能化への動きが活発化してきており、それに伴って、界面活性剤が有する副次的な欠点も指摘されている。例えば、界面活性剤は塗料、印刷インキ、接着剤などではその製品の製造時、あるいは製品の安定化、更

には作業性などの点で欠かすことができないものとして製品中に含有される。しかしながら、それら界面活性剤を含む製品が、塗布、印刷あるいは接着、粘着等の作業で現実使用される場合は、本来界面活性剤は不要であり、むしろ存在している界面活性剤によって、塗膜、印刷面、接着皮膜等の耐水性、耐油性等の性能を悪化させる場合が多い。

〔0003〕 又、ポリマーを乳化重合によって製造する際、従来乳化重合用乳化剤としてアルキル硫酸塩、アルキルベンゼン硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアニオン界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ブルニック型界面活性剤等の非イオン性界面活性剤が使用されていた。乳化重合用乳化剤は重合の開始反応や生成反応に関与するだけでなく、生成したエマルジョンの機械的安定性、化学的安定性、凍結安定性及び貯蔵安定性等にも関与し、更にエマルジョンの粒子径、粘性及び起泡性等のエマルジョン物性、フィルム化した時の耐水性、耐候性、接着性、耐熱性等のフィルム物性にも大きな影響を及ぼすことが知られている。しかし、上記の通常の乳化剤を使用して乳化重合したエマルジョンには乳化剤に起因するエマルジョンの泡立ちが多くなること、又、エマルジョンからフィルムを作製した場合に乳化剤が遊離した状態でフィルム中に残るため、接着性、耐水性、耐候性、耐熱性等のフィルム物性の低下などの問題点が指摘されている。

〔0004〕 又、従来懸濁重合用分散剤としては、工業的にビニル系樹脂を製造する場合、水性媒体中で分散安定剤の存在下に塩化ビニル系モノマーを分散させ、油性触媒を用いて重合を行う懸濁重合法が広く実施されている。このような樹脂の品質を支配する因子としては重合率、水/モノマー比、重合温度、触媒の種類及び量、重合槽の型式、攪拌速度あるいは分散安定剤の種類、量等が挙げられるが、中でも分散安定剤の種類による影響が非常に大きい事が知られている。従来のビニル系樹脂の懸濁重合用分散剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン或いはポリビニルアルコール等の水溶性高分子等が挙げられる。しかしこの様な分散剤は重合後のビニル樹脂中にフリーで残存してしまい、それに起因してビニル樹脂の耐水性、耐候性、耐久性等の樹脂の物性を下げてしまうという問題があった。

〔0005〕 又、ビニル系樹脂改質剤としては、従来、ビニル重合体の改質剤として特開平 1-174511 号公報に記載のもの等があるが、このような改質剤を用いた場合、単量体との相溶性が悪いために均一な共重合体が得られなかった。相溶性を改良する試みとして、特開平 1-174512 号公報があるが、尚充分な相溶性を得るには至らず、又重合体に対する改質効果も不十分で

あるという問題点があった。上記の様な欠点を解消するため、近年分子中に界面活性能を有する基と重合性基を有する基を有し、乳化剤として作用するだけでなく、重合中徐々に重合体に化学的な結合で取り込まれていく反応性界面活性剤に関する提案がなされている。例えば、アクリル酸エステル基又はメタアクリル酸エステル基〔(メタ)アクリル酸エステル基。〕を有する反応性界面活性剤としては、親水基にポリエーテル鎖を有する化合物(特開昭63-185436号、特開昭63-77530号公報)、親水基にスルホン酸基を有する化合物(特開平1-27627号公報、特開昭63-77531号公報)、親水基にリン酸基を有する化合物(特開平1-27628号公報、特開昭63-84625号公報、特開昭63-72333号公報)、親水基にカルボン酸基を有する化合物(特開平7-18011号公報)等が挙げられる。

〔0006〕

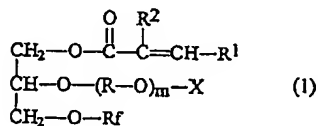
〔発明が解決しようとする課題〕一般に、乳化重合、懸濁重合等の条件は様々である。重合されるポリマーの種類、分子量、製造設備の条件、コスト、得られたポリマーの用途などにより重合条件は多種多様であり、それぞれの条件に適した乳化剤、分散剤が必要である。これは樹脂改質剤やポリエステル繊維の防汚加工においても同様である。界面活性剤の性能は主に親水基と疎水基のバランスにより決定されるが、従来の反応性界面活性剤では疎水性が十分でない場合があり、業界には新たな疎水基を有する反応性界面活性剤に対する要求があった。

〔0007〕

〔課題を解決するための手段〕即ち本発明は、下記的一般式(1)

〔0008〕

〔化2〕



〔0009〕(式中、Rは炭化水素基を表わし、R¹及びR²は水素原子又はメチル基を表わし、Rfは1以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又は1以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアシル基を表わし、Xは水素原子又は親水基を表わし、mは0又は1以上の数を表わす。)で表わされる界面活性剤である。

〔0010〕

〔発明の実施の形態〕一般式(1)において、R¹及びR²は水素原子又はメチル基を表す。又、Rfは1以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又は1以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアシル基を表す。炭化水素基としては例えば、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、フルオロアリール基、フルオロ

シクロアルキル基、フルオロシクロアルケニル基等が挙げられる。

〔0011〕フルオロアルキル基としては例えば、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロイソブチル、パーフルオロターシャリブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロイソペンチル、パーフルオロネオペンチル、パーフルオロターシャリペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘブチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロ2-エチルヘキシル、パーフルオロノニル、パーフルオロデシル、パーフルオロウンデシル、パーフルオロドデシル、パーフルオロトリデシル、パーフルオロイソトリデシル、パーフルオロテトラデシル、パーフルオロヘキサデシル、パーフルオロオクタデシル、パーフルオロイコシル、パーフルオロドコシル、パーフルオロテトラコシル、パーフルオロトリアコンチル、パーフルオロ2-オクチルドデシル、パーフルオロ2-ドデシルヘキサデシル、パーフルオロ2-テトラデシルオクタデシル等のC_nF_{2n+1}-で表されるパーフルオロアルキル基が挙げられる。

〔0012〕この他に、トリフルオロエチル、ペンタフルオロプロピル、ヘプタフルオロブチル、ノナフルオロペンチル、ウンデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロヘブチル、ペンタデカフルオロオクチル、ヘプタデカフルオロノニル、ノナデカフルオロデシル、ヘンイコサフルオロウンデシル、トリコサフルオロドデシル、ペンタコサフルオロトリデシル、ヘプタコサフルオロテトラデシル、ノナコサフルオロペンタデシル等のC_nF_{2n+1}H₂-又はF(CF₂)_{n-1}CH₂-で表わされるフルオロアルキル基；ジフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、ヘキサフルオロブチル、オクタフルオロペンチル、デカフルオロヘキシル、ドデカフルオロヘブチル、テトラデカフルオロオクチル、ヘキサデカフルオロノニル、オクタデカフルオロデシル、イコサフルオロウンデシル、ドコサフルオロドデシル、テトラコサフルオロトリデシル、ヘキサコサフルオロテトラデシル、オクタコサフルオロペンタデシル、トリアコンタフルオロヘキサデシル等のC_nF_{2n+1}H₂-又はH(CF₂)_{n-1}CH₂-で表わされるフルオロアルキル基；モノフルオロエチル、トリフルオロプロピル、ペンタフルオロブチル、ヘプタフルオロペンチル、ノナフルオロヘキシル、ウンデカフルオロヘブチル、トリデカフルオロオクチル、ペンタデカフルオロノニル、ヘプタデカフルオロデシル、ノナデカフルオロウンデシル、ヘンイコサフルオロドデシル、トリコサフルオロトリデシル、ペンタコサフルオロテトラデシル、ヘプタコサフルオロペンタデシル、ノナコサフルオロヘキサデシル等のC_nF_{2n+1}H₂-又はF(CF₂)_{n-1}CH₂CH₂-で表わされるフルオロアルキル基；モノフルオロプロピル、トリフルオロブチル、ペンタフ

ルオロベンチル、ヘプタフルオロヘキシル、ノナフルオロヘプチル、ウンデカフルオロオクチル、トリデカフルオロノニル、ペンタデカフルオロデシル、ヘプタデカフルオロウンデシル、ノナデカフルオロドデシル、ヘンイコサフルオロトリデシル、トリコサフルオロテトラデシル、ペンタコサフルオロペンタデシル、ヘプタコサフルオロヘキサデシル等の $C_{n-1}F_{2n-2}H_2-$ 又は $F(CF_2)_{n-1}CH_2CH_2CH_2-$ で表わされるフルオロアルキル基；モノフルオロヘキシル、トリフルオロヘプチル、ペンタフルオロオクチル、ヘプタフルオロノニル、ノナフルオロデシル、ウンデカフルオロウンデシル、トリデカフルオロドデシル、ペンタデカフルオロトリデシル、ヘプタデカフルオロテトラデシル、ノナデカフルオロペンタデシル、ヘンイコサフルオロヘキサデシル等の $C_nF_{2n-1}H_1-$ 又は $F(CF_2)_{n-1}(CH_2)_1-$ で表わされるフルオロアルキル基等が挙げられる。

【0013】フルオロアルケニル基としては例えば、バーフルオロプロベニル、バーフルオロイソプロベニル、バーフルオロブテニル、バーフルオロイソブテニル、バーフルオロペンテニル、バーフルオロイソペンテニル、バーフルオロヘキセニル、バーフルオロヘプテニル、バーフルオロオクテニル、バーフルオロノネニル、バーフルオロデセニル、バーフルオロウンデセニル、バーフルオロドデセニル、バーフルオロテトラデセニル、バーフルオロオレイル等のバーフルオロアルケニル基の他、トリフルオロブテニル、ペンタフルオロペンテニル、ヘプタフルオロヘキセニル、ノナフルオロヘプテニル、ウンデカフルオロオクテニル、トリデカフルオロノネニル、ペンタデカフルオロデセニル、ヘプタデカフルオロウンデセニル、ノナデカフルオロドデセニル、ヘンイコサフルオロテトラデセニル、等の $C_nF_{2n-1}H_1-$ 又は $F(CF_2)_{n-1}CH=CHCH_2-$ で表わされるフルオロアルケニル基等が挙げられる。

【0014】フルオロアリアル基としては例えば、バーフルオロフェニル、バーフルオロトルイル、バーフルオロキシリル、バーフルオロクメニル、バーフルオロメシチル、バーフルオロベンジル、バーフルオロフェネチル、バーフルオロスチリル、バーフルオロシンナミル、バーフルオロベンズヒドリル、バーフルオロトリチル、バーフルオロエチルフェニル、バーフルオロプロピルフェニル、バーフルオロブチルフェニル、バーフルオロペンチルフェニル、バーフルオロヘキシルフェニル、バーフルオロヘプチルフェニル、バーフルオロオクチルフェニル、バーフルオロノニルフェニル、バーフルオロデシルフェニル、バーフルオロウンデシルフェニル、バーフルオロドデシルフェニル、バーフルオロスチレン化フェニル、バーフルオロp-ークミルフェニル、バーフルオロフェニルフェニル、バーフルオロベンジルフェニル等のバーフルオロアリアル基等の他、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テト

ラフルオロフェニル、モノフルオロトルイル、(バーフルオロメチル)フェニル、(トリフルオロメチル)モノフルオロフェニル、(バーフルオロエチル)フェニル、(バーフルオロプロピル)フェニル、(バーフルオロブチル)フェニル、(バーフルオロペンチル)フェニル、(バーフルオロヘキシル)フェニル、(バーフルオロヘプチル)フェニル、(バーフルオロオクチル)フェニル、(バーフルオロノニル)フェニル、(バーフルオロデシル)フェニル、(バーフルオロウンデシル)フェニル、(バーフルオロドデシル)フェニル等が挙げられる。

【0015】フルオロシクロアルキル基、フルオロシクロアルケニル基としては例えば、バーフルオロシクロベンチル、バーフルオロシクロヘキシル、バーフルオロシクロヘプチル、バーフルオロメチルシクロベンチル、バーフルオロメチルシクロヘキシル、バーフルオロメチルシクロヘプチル、バーフルオロシクロペンテニル、バーフルオロシクロヘキセニル、バーフルオロシクロヘプテニル、バーフルオロメチルシクロペンテニル、バーフルオロメチルシクロヘキセニル、バーフルオロメチルシクロヘプテニル基等が挙げられる。フルオロアシル基としては、前述のフッ化炭化水素基の結合末端にカルボニル基が結合した基が挙げられる。例えば、バーフルオロアセチル、バーフルオロプロピオニル、バーフルオロブチリル、バーフルオロイソブチリル、バーフルオロバレリル、バーフルオロイソバレリル、バーフルオロビバリル、バーフルオロドデカノイル、バーフルオロテトラデカノイル、バーフルオロヘキサデカノイル、バーフルオロオクタデカノイル、バーフルオロアクリロイル、バーフルオロプロピオイル、バーフルオロメタクロイル、バーフルオロクロトノイル、バーフルオロオレイロイル、バーフルオロベンゾイル、バーフルオロフタロイル、バーフルオロスクシニル等のバーフルオロアシル基の他、モノフルオロアセチル、ジフルオロアセチル、テトラフルオロプロピオニル、ヘキサフルオロブチリル、オクタフルオロバレリル、ドコサフルオロドデカノイル、オクタコサフルオロテトラデカノイル、トリアコンタフルオロヘキサデカノイル等が挙げられる。

【0016】以上の1以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又は1以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアシル基を一般式で表わした場合の炭素数を表わす数値nの範囲は1~36のものが好ましく、4~18のものが更に好ましい。又、1以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭化水素基又は1以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアシル基のなかでも、 $F(CF_2)_{n-1}CH_2-$ 、 $H(CF_2)_{n-1}CH_2-$ 又はバーフルオロアシル基が好ましい。

【0017】一般式(1)において、Rは炭化水素基であるが、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基であり、より好ましくはエチレン基である。Rは2種以上の

炭化水素基でもよいが、その場合は1種類はエチレン基であることが好ましい。一般式(1)中の(R-O)の部分は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロヒドリン等のアルキレンオキシド等又は α -オレフィンオキシド等を付加重合させることにより得ることができる。又、上記の方法により(R-O)の部分形成させる場合は、付加させるアルキレンオキシド等によりRが決定される。付加させるアルキレンオキシド等の重合形態は特に限定されず、1種類の単独重合、2種類以上のランダム共重合、ブロック共重合又はランダム/ブロック共重合等であってよい。重合度mは0又は1以上の数であり、mは好ましくは1~1,000、より好ましくは1~500、更に好ましくは5~200である。

【0018】一般式(1)において、Xは水素原子(水酸基)又は親水基を表す。親水基としては例えば、 $-SO_3M$ 、 $-R'-COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-PO_3MH$ 、 $-CO-R'-COOM$ 、 $-(CH_2)_n-SO_3M$ 、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-SO_3M$ 等が挙げられる。上記の親水基を表す式中、Mは水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属原子(但し、アルカリ土類金属原子は通常2価であるから、1/2)、アンモニウムとしては例えばアンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン又はイソプロピルアミン、ジプロピルアミン又はジイソプロピルアミン、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等のアンモニウムが挙げられる。

【0019】 R^1 はメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等のアルキレン基を表す。なかでも原料の都合から、メチレン、エチレン、プロピレン等の炭素数1~3のアルキレン基が好ましい。 R^2 、二塩基酸又はその無水物の残基である。二塩基酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の飽和脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ナジック酸(エンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、メチルナジック酸、メチルブテンリルテトラヒドロフタル酸、メチルペンテニ

ルテトラヒドロフタル酸等の不飽和脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。これらは無水物の形で用いられてもよい。 r は1以上の数を表わし、好ましくは2~8である。

【0020】本発明の一般式(1)で表わされる界面活性剤は、消泡剤、乳化剤、洗浄剤、分散剤、離型剤、繊維処理剤、接着剤用添加剤、防曇剤、艶だし剤、ウレタンフォーム等の整泡剤、塗料用添加剤、繊維用防汚加工剤、帯電防止剤、滑剤、樹脂の内部潤滑剤、樹脂改質剤等として使用することができ、特にビニル基等のラジカル重合基と反応性を有する界面活性剤として乳化重合用乳化剤、懸濁重合用分散剤、樹脂用改質剤(撥水性向上、親水性調節、相溶性向上、帯電防止性向上、防曇性向上、耐水性向上、接着性向上、染色性向上、造膜性向上、耐候性向上、耐ブロッキング性向上等を目的とする。)等に使用することができる。又、反応性の高い(メタ)アクリロイル基を有しているために自己重合性が高いので、自己重合又は他の重合性化合物と共重合させて(共)重合体型界面活性剤の単量体成分として利用することができる。

【0021】本発明の一般式(1)で表わされる界面活性剤を単量体成分として、(共)重合体型界面活性剤を得る方法は、例えば、一般式(1)で表わされる界面活性剤及び必要に応じて他の重合性化合物を、塊状重合、溶液重合、乳化重合又は懸濁重合等の方法により(共)重合させればよい。使用することができる重合開始剤は、例えば過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスシアノ吉草酸クロライド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノール)、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-2-ヒドロキシプロピオン酸アミド)等のアゾ化合物類；ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過酸化化合物等が挙げられる。又、亜硫酸塩とパーオキシド化合物、過酸化水素と Fe^{3+} 塩等のレドックス開始剤等も使用できる。又、重合促進剤としては例えば、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄アンモニウム等を使用することができる。

【0022】本発明の一般式(1)で表わされる界面活性剤、又はそれを単量体成分とする(共)重合体型界面活性剤を乳化重合用乳化剤として使用する場合は、従来公知の乳化重合用乳化剤の通常の使用量の範囲で任意に

使用することができるが、概ね原料モノマーに対して、好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.2～10重量%使用することができる。又、本発明の乳化重合用乳化剤と他の反応性又は非反応性乳化剤との併用も可能である。乳化重合する単量体に特に制限はないが、アクリレート系エマルジョン、スチレン系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、SBR（スチレン／ブタジエン）エマルジョン、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン）エマルジョン、BR（ブタジエン）エマルジョン、IR（イソブレン）エマルジョン、NBR（アクリロニトリル／ブタジエン）エマルジョン等に好適に使用することができる。

【0023】アクリレート系エマルジョンとしては例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステル〔以下、これらの4種のモノマーを包括的に（メタ）アクリル酸（エステル）と記載する。〕の単独又は任意の組み合わせ、（メタ）アクリル酸（エステル）／スチレン、（メタ）アクリル酸（エステル）／酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸（エステル）／アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸（エステル）／ブタジエン、（メタ）アクリル酸（エステル）／塩化ビニリデン、（メタ）アクリル酸（エステル）／アリルアミン、（メタ）アクリル酸（エステル）／ビニルピリジン、（メタ）アクリル酸（エステル）／アルキロールアミド、（メタ）アクリル酸（エステル）／N、N-ジメチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸（エステル）／N、N-ジエチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0024】スチレン系エマルジョンとしては、スチレン単独の他例えば、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／ブタジエン、スチレン／フマルニトリル、スチレン／マレインニトリル、スチレン／シアノクリル酸エステル、スチレン／酢酸フェニルビニル、スチレン／クロロメチルスチレン、スチレン／ジクロロスチレン、スチレン／ビニルカルバゾール、スチレン／N、N-ジフェニルアクリルアミド、スチレン／メチルスチレン、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン、スチレン／アクリロニトリル／メチルスチレン、スチレン／アクリロニトリル／ビニルカルバゾール、スチレン／マレイン酸等が挙げられる。酢酸ビニル系エマルジョンとしては、酢酸ビニル単独の他例えば、酢酸ビニル／スチレン、酢酸ビニル／塩化ビニル、酢酸ビニル／アクリロニトリル、酢酸ビニル／マレイン酸またはそのエステル、酢酸ビニル／フマル酸またはそのエステル、酢酸ビニル／エチレン、酢酸ビニル／プロピレン、酢酸ビニル／イソブチレン、酢酸ビニル／塩化ビニリデン、酢酸ビニル／シクロペンタジエン、酢酸ビニル／クロトン酸、酢酸ビニル／アクロレイン、酢酸ビニル／アルキルビニルエーテル等が挙げられる。

【0025】本発明の一般式（1）で表わされる界面活

性剤、又はそれを単量体成分とする（共）重合体型界面活性剤を懸濁重合用分散剤として使用する場合、従来公知の懸濁重合用分散剤の通常の使用量の範囲で任意に使用することができるが、概ね原料モノマーに対して、好ましくは0.1～20重量%、更に好ましくは0.2～10重量%使用することができる。又、本発明の懸濁重合用分散剤と他の反応性又は非反応性分散剤、例えばポリビニルアルコール等との併用も可能である。又、懸濁重合する単量体に特に制限はないが、ハロゲン化オレフィン系、酢酸ビニル系等の重合に好適に使用することができる。ハロゲン化オレフィン系の重合としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル／マレイン酸又はそのエステル、塩化ビニル／フマル酸又はそのエステル、塩化ビニル／酢酸ビニル、塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニリデン／酢酸ビニル、塩化ビニリデン／安息香酸ビニル等が挙げられる。酢酸ビニル系の重合については上記と同様である。

【0026】本発明の乳化重合用乳化剤又は懸濁重合用分散剤により乳化重合又は懸濁重合を行う際には、一般的に重合開始剤、重合促進剤、架橋剤、分子量調整剤、連鎖移動剤等を使用する。使用できる重合開始剤としては上記のものが挙げられる。架橋剤として例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどを使用することができる。重合調節剤としては、例えばドデシルメルカプタン等を加えることができる。又、他の添加剤、例えばハルス、コロイダルシリカ、ハイブリッドシリカ等の存在下に重合させてもよい。又、重合の際に媒体を加えることができる。例えば、水、メタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、塩化亜鉛水溶液、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジオキサン等が挙げられる。

【0027】本発明の一般式（1）で表わされる界面活性剤を乳化重合用乳化剤又は懸濁重合用分散剤として使用する場合、重合可能な二重結合基を有するため、従来、非反応型乳化剤を使用した場合に問題となっていたエマルジョン又はサスペンションの泡立ち、エマルジョン又はサスペンションから得られるポリマーの諸物性（耐水性・耐候性・接着性等）の低下、製造工程において出てくる排水中に乳化剤を含有するために起こる排水負荷、環境破壊等の種々の問題点を解決出来る。又、析出操作時に出る排水に該乳化剤又は該分散剤が含まれないため、排水負荷・環境破壊に繋がらないという利点を有する。この点については特にABS樹脂の製造時に顕著である。本発明の乳化重合用乳化剤又は懸濁重合用分散剤を使用した乳化重合又は懸濁重合により得られた重合体エマルジョンは、塗料、接着剤、粘着剤、インク、フィルム、コーティング剤、紙塗工剤、サイズ剤、シーラー等に使用することができる。

〔0028〕本発明の一般式(1)で表わされる界面活性剤、又はそれを単量体成分とする(共)重合体型界面活性剤を樹脂改質剤として使用する場合、改質することができる樹脂の物性は例えば、親水性の調節、相溶性の向上、帯電防止性の向上、防曇性の向上、耐水性の向上、接着性の向上、染色性の向上、造膜性の向上、耐候性の向上、耐ブロッキング性の向上等である。改質の対象となる樹脂は特に限定されず、前記単量体の重合によって製造されるあらゆる樹脂に使用可能である。又、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリールエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等にも使用することができる。なかでも塩化ビニル、塩化ビニリデン等のポリハロゲン化オレフィン類、エチレン、プロピレン等のポリ α -オレフィン類等に使用することが好ましい。

〔0029〕本発明の樹脂改質剤は、樹脂表面に塗工したり樹脂を加工する際に練りこむ等によって添加することができる。又、一般式(1)で表わされる界面活性剤を帯電防止剤として使用する場合は、樹脂製造時に単量体成分の一つとして他の単量体と共重合させることにより樹脂の分子中に本発明の樹脂改質剤が組み込まれ、永久帯電防止等の永久改質効果を得ることができる。本発明の樹脂改質剤を樹脂単量体と共重合させて使用する場合、共重合の方法は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の方法を探ることができるが、本発明の樹脂改質剤は乳化重合又は懸濁重合の際には乳化剤又は分散剤としても機能し得ることから、乳化重合又は懸濁重合により共重合させることが好ましい。本発明の樹脂改質剤は、構造中にエーテル鎖を含有する化合物を用いることにより、単量体に対して優れた相溶性を示す。又、(R-O)_n基を有する場合は、必要に応じて重合度m及びRの種類を改質の目的及び単量体との相溶性に応じて選択することにより親水性を容易に調節することができる。このため本発明の樹脂改質剤は単量体との相溶性と重合体の改質効果を同時に向上させることができるものである。又、本発明の樹脂改質剤を使用する事により、使用された樹脂に永久帯電防止、防曇性を付与する事が可能である。

〔0030〕本発明の樹脂改質剤の使用量は、単量体の種類、改質の目的、要求される性能などにより、種々変えることができるが、単量体に対して好ましくは0.1〜30重量%使用する事ができ、特に親水性の不充分な水溶性樹脂を親水性の高い重合体にしようとする場合等では、単量体に対して1〜30重量%使用することがより好ましい。その他の用途、例えば耐水性、接着性、帯電防止性、防曇性、染色性、造膜性、耐候性、耐ブロッキング性等の向上のため、あるいはポリマーアロイのための重合体に相溶性を付与しようとする場合等には単量体に対して0.1〜30重量%使用することが好ましい。本発明の樹脂改質剤を使用する場合には樹脂物性の

改善のためにジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ジビニル化合物等を通常の使用量の範囲で任意に使用することができる。更に、乳化重合用乳化剤、懸濁重合用分散剤、樹脂改質剤として使用する場合は例えば金属酸化物の存在によって樹脂ポリマーを架橋させることも可能である。

〔0031〕本発明の一般式(1)で表わされる界面活性剤、又はそれを単量体成分とする(共)重合体型界面活性剤は、単独で或いは他の添加成分と共に繊維用防汚加工剤、帯電防止剤等の繊維処理剤として使用できる。繊維用防汚加工剤として使用する場合は、ポリエステル等の繊維にグラフト重合させることにより、防汚性を付与することができる。グラフト重合の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば電離性放射線を照射する方法、イオン放電による方法、熱酸化やオゾン酸化による方法、ラジカル重合開始触媒を使用する方法、或いは無触媒でグラフト重合させる方法等が挙げられる。又、本発明の防汚加工剤の場合には必要に応じて香料、蛍光剤等その他の任意の成分を配合することができる。本発明の防汚加工剤をグラフト重合した繊維は、防汚加工処理をしていない繊維に比べて、著しく防汚性や耐再汚染性が向上する他、静電気の帯電防止等にも効果がある。

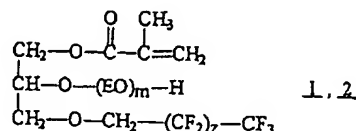
〔0032〕

〔実施例〕以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、部及び%は特に記載が無い限り重量基準である。

〔0033〕(製造例1) 還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた5つ口フラスコに、CF₃(CF₂)₂CH₂OHを250.1g(1モル)、トリエチルアミン2.5g、及びハイドロキノン0.1gを仕込んだ。これに、60℃で攪拌下、メタクリル酸グリシジル142.1g(1モル)を滴下した。滴下終了後、50℃で8時間反応させた。次いでトリエチルアミンを除去後、BF₃エーテル錯体4gを加えてから反応生成物を加圧反応装置に移し、エチレンオキサイド(EO)308g(7モル)を50℃で15時間反応させ本発明の界面活性剤1を得た。以下、フッ素化合物としてCF₃(CF₂)₂CH₂OHを400g(1モル)及びエチレンオキサイド440g(10モル)を使用した以外は同様にして、下記の本発明の界面活性剤2を得た。

〔0034〕

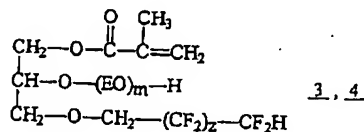
〔化3〕



〔0035〕本発明の界面活性剤1: $m=7$, $z=3$
 本発明の界面活性剤2: $m=10$, $z=6$
 又、フッ素化合物として CHF_2 (CF_2), CH_2OH を
 432g (1モル) 又は CHF_2 (CF_2), CH_2OH
 を582g (1モル) を、エチレンオキไซด์を352
 g (8モル) 又は528g (12モル) それぞれ使用し
 た以外は同様にして、下記の本発明の界面活性剤3及び
 4を得た。

〔0036〕

〔化4〕



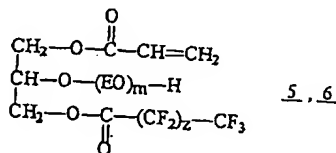
〔0037〕本発明の界面活性剤3: $m=8$, $z=7$

本発明の界面活性剤4: $m=12$, $z=10$

〔0038〕(製造例2) 還流冷却器、滴下ロート、温
 度計、窒素導入管及び攪拌装置を備えた5つ口フラスコ
 に、 CF_3 (CF_2), COOH を264g (1モル) 及
 びハイドロキノン0.1gとトルエン300gを仕込ん
 だ。これに、20℃に冷却しながら攪拌下、アクリル酸
 グリシジル128.1g (1モル) を滴下した。滴下終
 了後、50℃で8時間反応させた。脱溶媒後、トリエチ
 ルアミン4gを加え、反応生成物を加圧反応装置に移
 し、エチレンオキไซด์440g (10モル) を50℃
 で15時間反応させ本発明の界面活性剤5を得た。以
 下、 CF_2 (CF_2), COOH を514g (1モル) 使
 用して、同様にして下記の本発明の界面活性剤6を得
 た。

〔0039〕

〔化5〕



〔0040〕本発明の界面活性剤5: $m=10$, $z=3$

本発明の界面活性剤6: $m=10$, $z=8$

〔0041〕(製造例3) 還流冷却器、温度計、窒素導
 入管及び攪拌装置を備えた4つ口フラスコに、本発明の
 界面活性剤3を79.4g (0.1モル)、ベンゾキノ
 ン0.1g、無水コハク酸10g (0.1モル) 及びピ
 リジン0.5gを仕込み、100℃で5時間反応させて
 本発明の界面活性剤7を得た。

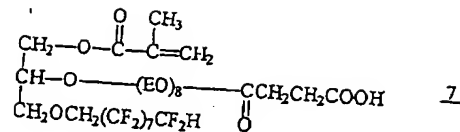
〔0042〕

〔化6〕

(3)

特開平11-228501

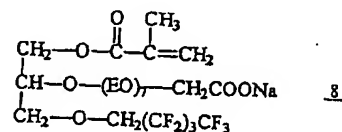
14



〔0043〕(製造例4) 温度計、窒素導入管、リービ
 ッヒ及び攪拌装置を備えた4つ口フラスコに、本発明の
 界面活性剤1を64.3g (0.1モル) とベンゾキノ
 ン0.1g、モノクロ酢酸10.5g (0.11モ
 ル) を仕込んだ。この混合物に、攪拌下48%水酸化ナ
 トリウム9.2g (0.11モル) を2時間で滴下し
 た。この間、60℃、20mmHgに維持し、水を系外
 に除去した。その後同条件で2時間熟成し、本発明の化
 合物8を得た。

〔0044〕

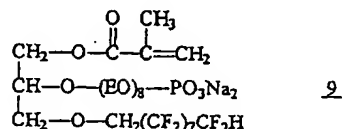
〔化7〕



〔0045〕(製造例5) 還流冷却器、温度計、窒素導
 入管及び攪拌装置を備えた4つ口フラスコに、本発明の
 界面活性剤3を174.7g (0.22モル) とベンゾ
 キノン0.1gを仕込み、35~45℃にて五酸化二リ
 ン14.2g (0.1モル) を少しずつ加えた。その後
 45℃で5時間反応させた。水を2.8g加えて更に反
 応させ、本発明の界面活性剤9を得た。

〔0046〕

30 〔化8〕



〔0047〕又、比較サンプルとして以下の化合物を使
 用した。(比較サンプル1)

〔0048〕

〔化9〕



〔0049〕(比較サンプル2)

〔0050〕

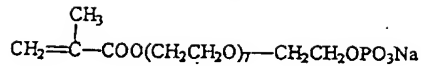
〔化10〕



〔0051〕(比較サンプル3)

〔0052〕

〔化11〕



【0053】（評価サンプルの合成1）本発明の界面活性剤1を30部と、オクタデシルアクリレート70部を仕込み、80℃でアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加えて反応させ、共重合体1を得た。同様にして、本発明の界面活性剤2～6及び比較サンプル1、2のそれぞれをオクタデシルアクリレートと反応させ、共重合体2～6及び比較の共重合体1、2を得た。

【0054】（評価サンプルの合成2）本発明の界面活性剤1を70部とブチルアクリレート30部を仕込み、80℃でアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加えて反応させ、共重合体7を得た。同様にして本発明の界面活性剤7～9及び比較サンプル2、3のそれぞれをブチルアクリレートと反応させ、共重合体8～10及び比較の共重合体3、4を得た。

【0055】（実施例1：防曇性試験）エチレン-アクリル酸共重合体100部と上記共重合体100部のそれぞれとの混合物を190℃で二軸押し出し機により混練押し出しし、ペレットを得た。これをTダイ成型機にて170℃で20μmのフィルムにした。別にフィルム化した80μmのポリエチレンフィルムと上記フィルムを重ね合わせ、ヒートラミネート法により2層構造の透明な試験フィルムを得た。100ミリリットルのピーカーに70ミリリットルの水を入れ、その上面を試験フィルムの防曇樹脂層を下にして覆い、50℃の恒温槽に漬けた。1週間経過後及び2週間経過後の試験フィルムの内面の曇りを観察した。

<評価基準>

- ◎：水滴が無く、透明である。
○：透明であるが、わずかに水滴がある。
△：水滴があるが、内部が見える。
×：水滴のために内部が見えない。

【0056】

【表1】

共重合体	防曇性試験	
	1週間後	2週間後
1	◎	◎
2	◎	◎
3	◎	◎
4	◎	◎
比較1	△	×
比較2	○	△

【0057】（実施例2：防汚加工試験）上記共重合体の各々20%イソプロピルアルコール溶液を、共重合体の含量が0.1%になるように水に希釈分散させた。これに、ポリエチレンテレフタレート繊維からなるポリエステル布（5×5cm、0.15g）5枚を1時間浸漬させた。その後、ロールで絞り、100℃で5分、160℃で1分熱乾燥させ、防汚加工されたポリエステル布各々5枚組を得た。このうち、2枚を汚れ除去性の試験に、2枚を汚染防止性の試験に、1枚を判定用標準試験布とした。

（汚れ除去性試験の方法）カーボンブラック1.0g、牛脂1.0g、流動パラフィン5.0g及び四塩化炭素1リットルを混合した汚染液0.3ミリリットルを試験布2枚に滴下し、24時間放置した。次いで、家庭用洗濯機（容量：2.2kg）を使用し、家庭用粉末合成洗剤を40g/30リットルになるように加え、水温40度で5分間洗濯し、その後、常温で5分間の溜めすすぎを2回行った。洗濯後の汚れの残存状態を、JIS-L-0805に規定された染色堅牢度用のグレースケールで等級判別（5：良～1：不良）した。汚染液の滴下、乾燥、洗濯、乾燥のサイクルを更に19回繰り返し、汚れの残存状態を同様にして判別した。

【0058】（再汚染防止性試験の方法）上記汚れ除去性試験で使用した汚染液20g、非イオン界面活性剤10gを水道水で10リットルに希釈したものを再汚染液として使用した。この再汚染液に試験布2枚を入れ、浴比1：50にて90℃で10分攪拌した後、家庭用洗濯機（容量：2.2kg）を使用し、常温で5分間の溜めすすぎを2回行った後、乾燥させ、この汚れをJIS-L-0805に規定された染色堅牢度用のグレースケールで等級判別（5：良～1：不良）した。再汚染液への浸漬、洗濯、乾燥のサイクルを更に19回繰り返し、同様に汚れを判別した。

【0059】

【表2】

共重合体	洗濯回数	防汚性 (級)	
		汚れ除去性	再汚染防止性
3	1	4. 5	4. 5
	20	4	4
4	1	5	5
	20	4. 5	4. 5
5	1	5	5
	20	5	4. 5
6	1	4. 5	4
	20	4	4
比較1	1	2. 5	2
	20	2	1. 5
比較2	1	2. 5	2
	20	2	1. 5
未処理	1	1	1
	20	1	1

【0060】(実施例3:帯電防止性試験)上記共重合体の各々20%イソプロピルアルコール溶液を、共重合体の含量が0.1%になるように水に希釈分散させた。これに、ポリエチレテレフタレート繊維からなるポリエステル布(5×5cm、0.15g)を1時間浸漬させた。その後、ロールで絞り、100℃で5分、160℃で1分熱乾燥させ試験布を得た。次いで、汚染液を使用しない点以外は前述の再汚染防止性試験における洗濯条件と同条件で1回又は20回洗濯を行った。試験布を温度25℃、湿度40%RHの恒温槽に24時間放置した後、以下の機器で表面固有抵抗値、半減期及び摩擦帯*

*電圧を測定した。

<測定機器>

表面固有抵抗値:アドバンテスト社製デジタルマルチメーターR8340

半減期:東亜電波工業社製スタチックオネストメーター(印加電圧1,000V)

摩擦帯電圧:興亜商会社製ロータリースタチックテスター

【0061】

【表3】

共重合体	洗濯回数	表面固有抵抗値 (Ω)	半減期 (秒)	摩擦帯電圧 (V)
3	1	4.2×10^{11}	0.3	150
	20	4.0×10^{11}	0.3	160
4	1	5.6×10^{11}	0.2	190
	20	5.2×10^{11}	0.3	200
5	1	3.1×10^{10}	0.4	140
	20	3.0×10^{10}	0.4	150
6	1	2.4×10^{11}	0.1	140
	20	2.6×10^{11}	0.2	160
比較1	1	1.5×10^{12}	5.0	300
	20	3.6×10^{12}	7.2	350
未処理	1	4.2×10^{10}	>60	7,800
	20	4.8×10^{10}	>60	8,200

【0062】(実施例4:分散性試験)100mlの共栓付メスシリンダーのそれぞれに共重合体7~10及び比較の共重合体3、4をそれぞれ1g、カーボンブラッ

クをそれぞれ10gを入れ、水にて溶解分散させ100mlに調整した。次に、そのメスシリンダーを1分間に100回振とうした後、1時間25℃にて静置した。そ

の後、液上面から30ml抜き取り、グラスフィルターにて濾過した後、105℃にて、乾燥させ、グラスフィルター上の残渣の重量よりカーボンブラック分散性を次式によって測定した。

分散性能(%) = {グラスフィルターの残渣重量(g) / 3} × 100

[0063]

[表4]

共重合体	分散性能(%)
7	93
8	95
9	94
10	98
比較3	80
比較4	85
未添加	20

10

* [0064]

【発明の効果】本発明の効果は、新規な界面活性剤を提供したことにある。本発明の界面活性剤は、疎水基としてフッ素原子を含む基を有し、自己重合性が高くかつ疎水性が高いため油性の単量体との相溶性が良好で、樹脂の改質に優れた性能を示すという特有の効果をも有する。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 08 F 20/26

C 08 F 20/26

C 08 L 33/16

C 08 L 33/16

C 11 D 1/74

C 11 D 1/74

D 06 M 13/248

D 06 M 13/248

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.